

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

BLUE COLORED LIGHT EMITTING ELEMENT

Patent Number: JP6209120
Publication date: 1994-07-26
Inventor(s): NAKAMURA SHUJI; others: 01
Applicant(s): NICHIA CHEM IND LTD
Requested Patent: ☐ JP6209120
Application Number: JP19930114542 19930517
Priority Number(s):
IPC Classification: H01L33/00
EC Classification:
Equivalents: JP2809045B2

Abstract

PURPOSE: To provide a blue colored light emitting element with high light emitting output by a method wherein a p type impurity doped In_xGa_{1-x}N layer is formed on an n type Ga_{1-a}Al_aN layer furthermore, gallium nitride base compound semiconductor laminated with p type Ga_{1-b}Al_bN layer is provided.

CONSTITUTION: A GaN buffer layer 2 is formed on a substrate 1 and then n type Ga_{1-a}Al_aN (0 ≤ a < 1) layer 3 is formed on the buffer layer 2. Next, a p type impurity doped In_xGa_{1-x}N (0

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開 号

特開平6-209120

(43)公開日 平成6年(1994)7月26日

(51)IntCl.
H01L 33/00

識別記号 庁内整理番号
A 7376-4M

FI

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全6頁)

(21)出願番号 特願平5-114542

(22)出願日 平成5年(1993)5月17日

(31)優先権主張番号 特願平4-335556

(32)優先日 平4(1992)11月20日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000226057

日亜化学工業株式会社

徳島県阿南市上中町岡491番地100

(72)発明者 中村 修二

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内

(72)発明者 向井 孝志

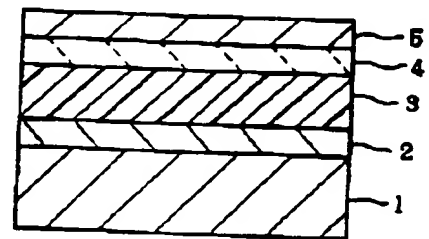
徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内

(54)【発明の名称】 青色発光素子

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 窒化ガリウム系化合物半導体を利用した青色発光素子を高発光出力とし、さらにその発光波長を450nm~490nmの青色領域とできる新規な構造を提供する。

【構成】 n型Ga_{1-a}Al_bN (0≤a<1) 層3と、p型不純物がドーピングされたIn_xGa_{1-x}N (0<x<0.5) 層4と、p型Ga_{1-a}Al_bN (bは0≤b<1) 層5とが順に積層された窒化ガリウム系化合物半導体を具備する青色発光素子。



R009866

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 n 型 $Ga_{1-a}Al_aN$ ($0 \leq a < 1$) 層と、 p 型不純物がドーブされた $In_xGa_{1-x}N$ ($0 < x < 0.5$) 層と、 p 型 $Ga_{1-b}Al_bN$ (b は $0 \leq b < 1$) 層とが順に積層された窒化ガリウム系化合物半導体を具備することを特徴とする青色発光素子。

【請求項2】 前記 p 型不純物はCd、Zn、Be、Mg、Ca、Sr、Baよりなる群のうちの少なくとも一種であることを特徴とする請求項1に記載の青色発光素子。

【請求項3】 前記 n 型 $Ga_{1-a}Al_aN$ 層は、基板上に成長された $Ga_{1-y}Al_yN$ ($0 \leq y \leq 1$) パッファ層の上に成長されていることを特徴とする請求項1に記載の青色発光素子。

【請求項4】 前記 $In_xGa_{1-x}N$ 層の膜厚は10オングストローム $\sim 0.5 \mu m$ の範囲であることを特徴とする請求項1に記載の青色発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は青色発光ダイオード、青色レーザーダイオード等に使用される青色発光素子に係り、特に窒化ガリウム系化合物半導体を使用した青色発光素子の構造に関する。

【0002】

【従来の技術】 青色ダイオード、青色レーザーダイオード等の発光デバイスに使用される実用的な半導体材料として窒化ガリウム (GaN)、窒化インジウムガリウム (InGaN)、窒化ガリウムアルミニウム (GaAlN) 等の窒化ガリウム系化合物半導体が注目されている。

【0003】 従来提案されている窒化ガリウム系化合物半導体を用いた青色発光素子として、図2に示す構造のものがよく知られている。これは、まず基板1上に、AlNよりなるパッファ層2'と、その上に n 型GaN層3と、その上に p 型GaN層5とが順に積層された構造を有している。通常、基板1にはサファイアが用いられている。パッファ層2'は、特開昭63-188983号公報に記載されているように、AlNを介することにより、その上に積層する窒化ガリウム系化合物半導体の結晶性を良くする作用がある。 n 型GaN層3は n 型不純物としてSiまたはGeがドーブされて n 型となっている。 p 型GaN層5は p 型不純物としてMgまたはZnがドーブされることが多いが、結晶性が悪いので p 型とはならず高抵抗な i 型となっている。また、 i 型を高抵抗な p 型に変換する手段として、特開平2-42770号公報において、表面に電子線照射を行う技術が開示されている。

【0004】 一般に、このようなホモ接合の発光素子は発光出力が低いので、実用的ではない。発光出力を増大させ、実用的な発光素子とするためには、窒化ガリウム

2

系化合物半導体を利用した発光素子を、好ましくはシングルヘテロ、さらに好ましくはダブルヘテロ構造とする必要がある。しかしながら、窒化ガリウム系化合物半導体においては、未だ p 型層を用いたダブルヘテロ構造の実用的な発光素子は報告されていない。

【0005】 さらに、窒化ガリウム系化合物半導体を用いた従来の青色発光素子の発光波長は430nm以下の紫色領域にあり、450nm \sim 490nmの視感度の良い青色発光を示す素子は未だ開発されていない。将来、青色発光ダイオードによる平面型ディスプレイ、青色レーザーダイオード等を実現するためには前記したように視感度の良い青色発光デバイスが求められている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明はこのような事情を鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、窒化ガリウム系化合物半導体を利用した青色発光素子を高発光出力とし、さらにその発光波長を視感度の良い450nm \sim 490nmの青色領域とできる新規な構造を提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 我々は、 p 型不純物をドーブした $InGa$ N層を成長させ、さらにその $InGa$ N層を発光層とすることによりダブルヘテロ構造の青色発光素子を実現した。即ち、本発明の青色発光素子は、 n 型 $Ga_{1-a}Al_aN$ ($0 \leq a < 1$) 層と、 p 型不純物がドーブされた $In_xGa_{1-x}N$ ($0 < x < 0.5$) 層と、 p 型 $Ga_{1-b}Al_bN$ (b は $0 \leq b < 1$) 層とが順に積層された窒化ガリウム系化合物半導体を具備することを特徴とするものである。

【0008】 図1に本発明の青色発光素子の一構造を示す。1は基板、2はGaNパッファ層、3は n 型GaN層、4は p 型不純物がドーブされた $In_xGa_{1-x}N$ 層、5は p 型GaN層であり、これらが順に積層されたダブルヘテロ構造となっている。この構造の青色発光素子において、発光層は $In_xGa_{1-x}N$ 層4であり、 p 型GaN層5はクラッド層となっている。

【0009】 基板1はサファイア、SiC、ZnO等の材料が使用できるが、通常はサファイアが用いられる。パッファ層2は $Ga_{1-y}Al_yN$ ($0 \leq y \leq 1$) で形成することができ、通常0.002 $\mu m \sim 0.5 \mu m$ の厚さで形成する。好ましくはGaNで形成する方が、AlNよりも結晶性のよい窒化ガリウム系化合物半導体を積層することができる。このGaNパッファ層の効果については我々が先に出願した特願平3-89840号において述べており、サファイア基板の場合、従来のAlNパッファ層よりもGaNよりなるパッファ層の方が結晶性に優れた窒化ガリウム系化合物半導体が得られ、さらに好ましくは成長させようとする窒化ガリウム系化合物半導体と同一組成を有するパッファ層を、まずサファイア基板上に低温で成長させることにより、パッファ層の上

3

の窒化ガリウム系化合物半導体の結晶性を向上させることができる。

【0010】n型Ga_{1-x}Al_xN層3はそのGaの一部をAlで置換したGaAlNを使用することもでき、本発明の範囲内である（即ちGa_{1-x}Al_xN、0≤x<1）。またこれらの窒化ガリウム系化合物半導体はノンドーブでもn型となる性質があるが、例えばSi、Ge等のn型不純物をドーブして好ましいn型としてもよい。

【0011】p型Ga_{1-x}Al_xN層5もそのGaの一部をAlで置換したGaAlNを使用することができ、本発明の範囲内である（即ちGa_{1-x}Al_xN、0≤x<1）。このp型Ga_{1-x}Al_xN層5は本発明の素子の構造においてはクラッド層として作用するものであり、Mg、Zn等のp型不純物をドーブしながらGa_{1-x}Al_xN層を成長させた後、例えば我々が先に公開した特開平3-357046号に記載したように、400℃以上、好ましくは600℃以上の温度でアニーリングを行うことにより低抵抗なp型とすることができる。また、このp型Ga_{1-x}Al_xN層5の膜厚は、0.05μm～1.5μmの厚さで形成することが好ましい。0.05μmよりも薄いとクラッド層として作用しにくく、また1.5μmよりも厚いと前記方法でp型化しにくい傾向にある。

【0012】p型不純物をドーブしたIn_xGa_{1-x}N層4は、例えば、有機金属気相成長法により、600℃より高い成長温度で、Ga、In、N源のガス、およびp型不純物源のガスのキャリアガスを含ませ、Ga_{1-x}N層またはGaAlN層の上に成長させることができる。

【0013】p型不純物としては、例えばCd、Zn、Be、Mg、Ca、Sr、Baよりなる群のうちの少なくとも一種を挙げることができ、有機金属気相成長法で成長させる場合には、原料ガスとして、例えばジエチルカドミウム(C₂H₅)₂Cd、ジメチルカドミウム(C₂H₅)₂Cd、ジクロロペンタジエニルマグネシウムCp₂Mg、ジエチルジシロル等のp型不純物を含む有機金属化合物ガスを使用することができる。その中でも特に原料の有機金属化合物ガスソースを入手しやすく、また窒化ガリウム系化合物半導体中にドーブしやすい元素として、好ましくCd、Zn、Mgが使用できる。

【0014】p型不純物濃度は1×10¹⁸/cm³以上、1×10²²/cm³以下の範囲でドーブすることが好ましい。1×10¹⁸/cm³より少ないと、あまり青色発光強度の増加が見られず、1×10²²/cm³より多いとInGa_{1-x}Nの結晶性が悪くなる傾向にある。

【0015】さらに、In_xGa_{1-x}N層4のIn混晶比、即ちX値は0<X<0.5の範囲、好ましくは0.01<X<0.5の範囲に調整する必要がある。0より多くすることにより、In_xGa_{1-x}N層4が発光層として作用し、0.5以上になるとその発光色が黄色となるため、青色発光素子として使用し得るものではない。

【0016】In_xGa_{1-x}N層4は10オングストロー

4

ム～0.5μm、さらに好ましくは0.01μm～0.1μmの厚さで形成することが望ましい。10オングストロームより薄いか、または0.5μmよりも厚いと十分な発光出力が得られない傾向にある。図4は、図1に示す構造の発光素子の発光層であるInGa_{1-x}N層4の混晶比をIn_{0.1}Ga_{0.9}Nとした場合、そのIn_{0.1}Ga_{0.9}N層の膜厚と、発光素子の相対発光強度との関係を示す図である。このように、本発明の青色発光素子において発光層の膜厚を変化させることにより、発光強度が変化する。特にその膜厚が0.5μmを超えると急激に低下する傾向にある。従って、発光層の膜厚は90%以上の相対発光強度を有する10オングストローム～0.5μmの範囲が好ましい。

【0017】

【作用】図3および図4は、それぞれ基板上に形成されたGa_{1-x}N層の上にCdをドーブしたIn_{0.14}Ga_{0.86}N層を形成したウエハーと、同じくGa_{1-x}N層の上にノンドーブのIn_{0.14}Ga_{0.86}N層を形成したウエハーとに、それぞれ10mWのHe-Cdレーザーを照射して、そのフォトルミネッセンスのスペクトルを測定した図である。

【0018】図3に示すように、p型不純物であるCdをドーブすることにより、In_{0.14}Ga_{0.86}N層は480nm付近に強い青色発光を示している。これに対し図4のp型不純物をドーブしないIn_{0.14}Ga_{0.86}N層は400nm付近の紫色発光を示す。また、これらの図はCdについて測定したものであるが、同様に他のp型不純物、例えばZn、Be、Mg、Ca、Sr、Ba等に金属についても同様の傾向があることを確認した。このようにInGa_{1-x}Nにp型不純物をドーブすることにより、その発光波長を長くして、視感度を向上させる作用がある。

【0019】さらに、p型不純物をドーブすることにより、ドーブしないものに比較して、フォトルミネッセンス強度を飛躍的に増大させることができる。これは、p型不純物によりInGa_{1-x}N中に青色発光中心ができ、青色発光強度が増加していることを顕著に示すものである。図3はまさにそれを示す図であり、図3の400nm付近に現れている微弱なピークはノンドーブのIn_{0.14}Ga_{0.86}Nのバンド間発光のピークであり、即ち図4のピークと同一である。これより、図2は図3と比較して50倍以上発光強度が増大していることがわかる。

【0020】本発明の青色発光素子では、p型不純物をドーブしたIn_xGa_{1-x}N層を発光層としたダブルヘテロ構造としているため、従来のホモ接合Ga_{1-x}Nに比して、発光出力が格段に向上する。しかも、従来のホモ接合Ga_{1-x}Nではp型Ga_{1-x}N層が発光層であったが、本発明ではp型Ga_{1-x}N層はクラッド層、In_xGa_{1-x}N層が発光層として作用する。しかも、そのX値を0<X<0.5の範囲とすることにより、結晶性に優れたInGa_{1-x}Nが

得られ、さらにp型不純物をドーピングすることにより視感度が良く、発光出力の高い青色発光素子とすることができ。

[0021]

【実施例】以下、有機金属相成長法により、本発明の青色発光素子を製造する方法を述べる。使用した反応装置は、反応容器内のサセプター上に設置された基板を加熱しながら、その基板に向かってキャリアガスと共に原料ガスを供給して窒化ガリウム系化合物半導体を成長させる機構を有するものを用いた。

[0022] 【実施例1】まず、よく洗浄したサファイア基板を反応容器内のサセプターにセットし、反応容器内を水素で十分置換した後、水素を流しながら、基板の温度を1050℃まで上昇させ、20分間保持しサファイア基板のクリーニングを行う。

[0023] 続いて、温度を510℃まで下げ、原料ガスとしてアンモニア (NH_3) 4リットル/分と、TMG (トリメチルガリウム) を 2.7×10^{-3} モル/分、キャリアガスとして水素を2リットル/分で、基板表面に流しながら、1分間保持して、サファイア基板上にGa

Nバッファ層を約200オングストロームの膜厚で成長させる。

[0024] バッファ層成長後、TMGのみ止めて、温度を1030℃まで上昇させる。1030℃になったら、同じく水素をキャリアガスとして、TMGを 5.4×10^{-3} モル/分と、シランガスを 2×10^{-3} モル/分で流して60分間成長させ、Siドーピング型Ga

N層を4μm成長させる。

[0025] n型Ga

N層成長後、原料ガスを止め、温度を800℃にして、キャリアガスを窒素に切り替え、窒素を2リットル/分、原料ガスとしてTMGを 2×10^{-3} モル/分と、TMI (トリメチルインジウム) を 1×10^{-3} モル/分、ジエチルカドミウム ($\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$) を 2×10^{-3} モル/分、アンモニアを4リットル/分で10分間流しながら、Cdドーピング型In_{0.14}Ga_{0.86}N層を200オングストローム成長させる。

[0026] CdドーピングIn_{0.14}Ga_{0.86}N層成長後、原料ガスを止め、再び温度を1020℃まで上昇させ、TMGを 5.4×10^{-3} モル/分、Cp2Mg (シクロペンタジエニルマグネシウム) を 3.6×10^{-3} モル/分、アンモニアを4リットル/分で流しながら、p型Ga

N層を0.8μm成長させる。

[0027] p型Ga

N層成長後、基板を反応容器から取り出し、電子線照射装置にて、15kVの加速電圧で、700℃以上で電子線照射を行い、最上層のp型Ga

N層をさらに低抵抗化する。

[0028] 以上のようにして得られた青色発光素子のp型Ga

N層、およびn型In_{0.14}Ga_{0.86}Nの一部をエッチングにより取り除き、n型Ga

N層を露出させ、p型Ga

N層、およびn型Ga

N層にオーミック電極を

設け、500μm角のチップにカットした後、常法に従い、青色発光ダイオードとしたところ、発光出力は20mAにおいて120μWであり、ピーク波長は480nmであった。さらに輝度計を用いて、この発光ダイオードの輝度を測定したところ、比較例1の青色発光ダイオードの50倍以上であった。

[0029] 【実施例2】実施例1のバッファ層を成長させる工程において、TMGの代わりにTMAガスを流し、600℃の温度で、サファイア基板上に、AlNよりなるバッファ層を500オングストロームの膜厚で成長させる他は、実施例1と同様にして発光ダイオードを得た。この発光ダイオードの出力は20mAで80μWあり、従来のホモ接合発光ダイオード (比較例1) の出力に比して約1.6倍、発光波長は480nmであり、輝度は約20倍であった。

[0030] 【実施例3】実施例1において、バッファ層成長後、TMGのみ止めて、温度を1030℃まで上昇させる。1030℃になったら、同じく水素をキャリアガスとして、TMGを 5.4×10^{-3} モル/分と、TMAを 6×10^{-3} モル/分と、シランガスを 2×10^{-3} モル/分、アンモニアを4リットル/分で流して30分間成長させ、Siドーピング型Ga_{0.9}Al_{0.1}N層を2μm成長させる。

[0031] 次にこのSiドーピング型Ga_{0.9}Al_{0.1}N層の上に、実施例1と同様にしてCdドーピングIn_{0.14}Ga_{0.86}N層を200オングストローム成長させた後、原料ガスを止め、再び温度を1020℃まで上昇させ、TMGを 5.4×10^{-3} モル/分と、TMAを 6×10^{-3} モル/分と、Cp2Mg (シクロペンタジエニルマグネシウム) を 3.6×10^{-3} モル/分、アンモニアを4リットル/分で流しながら、Mgドーピング型Ga_{0.9}Al_{0.1}N層を0.8μm成長させる。

[0032] 以上のようにして、基板の上に、Ga

Nバッファ層と、Siドーピング型Ga_{0.9}Al_{0.1}N層と、CdドーピングIn_{0.14}Ga_{0.86}N層と、Mgドーピング型Ga_{0.9}Al_{0.1}N層とを順に積層したウエハーを、実施例1と同様にしてアニリングして最上層を低抵抗化した後、発光ダイオードとしたところ、発光出力、波長、輝度とも実施例1と同一であった。

[0033] 【実施例4】実施例1のCdドーピングIn_{0.14}Ga_{0.86}N層を成長させる工程において、ジエチルカドミウムの代わりに、Cp2Mgを用い同流量で成長させ、MgドーピングIn_{0.14}Ga_{0.86}N層を成長させる他は実施例1と同様にして発光ダイオードとしたところ、発光出力、波長、輝度とも実施例1と同一であった。

[0034] 【比較例1】CdをドーピングしたIn_{0.14}Ga_{0.86}N層を成長させない他は実施例1と同様にして、ホモ接合Ga

N発光ダイオードを得た。この発光ダイオードの発光出力は、20mAで50μWで、ピーク波長は430nmであった。

7

【0035】【比較例2】 n 型Ga N 層成長後、ジメチルカドミウムの代わりに、シランガスを 2×10^{-2} モル/分で流しながら、 Si ドープInGa N 層を10分間成長させる他は実施例1と同様に、基板上にGa N バッファ層、 n 型Ga N 層、 Si ドープIn $_{0.14}$ Ga $_{0.86}$ N 層、 p 型Ga N 層を順に積層したダブルヘテロ構造の青色発光ダイオードを得た。この発光ダイオードの発光出力は20mAにおいて $120 \mu W$ と実施例1のものとはほぼ同等であったが、発光のピーク波長は400nmであり、また輝度は実施例1と比較して約1/50でしかなかった。

【0036】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の青色発光素子は、その構造を p 型窒化ガリウム系化合物半導体を利用したダブルヘテロ構造としているため、発光効率が高い青色発光デバイスを得ることができる。しかも、 p 型不純物をドープしたInGa N を発光層としているため視感度が非常に良く、輝度が高い青色発光素子を実現できる。特に最上層の p 型不純物をドープしたGa $_{1-x}$ Al $_x$ N 層をアニーリングにより低抵抗な p 型としてダブルヘテロ構造を実現したのは本発明の発光素子が最初である。

【0037】さらに、本発明の青色発光素子は発光層であるIn $_x$ Ga $_{1-x}$ N のInのモル比を $0 < x < 0.5$ の

8

範囲で変えることにより、視感度の高い青色の領域で発光色を自由に変えることもできる。

【0038】また、本明細書では青色発光ダイオードについて説明したが、本発明の青色発光素子は青色レーザーダイオードにも適用でき、その産業上の利用価値は非常に大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の青色発光素子の一構造を示す模式断面図。

【図2】 従来の青色発光素子の一構造を示す模式断面図。

【図3】 Cu をドープしたInGa N のフォトルミネッセンス測定によるスペクトルを示す図。

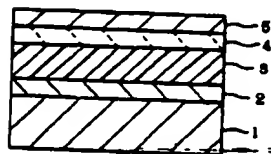
【図4】 N ドープのInGa N のフォトルミネッセンス測定によるスペクトルを示す図。

【図5】 本発明の青色発光素子に係るIn $_x$ Ga $_{1-x}$ N 層の膜厚と、発光素子の相対発光強度との関係を示す図。

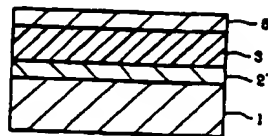
【符号の説明】

- | | |
|----------------------|---------------------------------|
| 1.....基板 | 2.....Ga N バッファ層 |
| 3..... n 型Ga N 層 | 4.....In $_x$ Ga $_{1-x}$ N 層 |
| 5..... p 型Ga N 層 | |

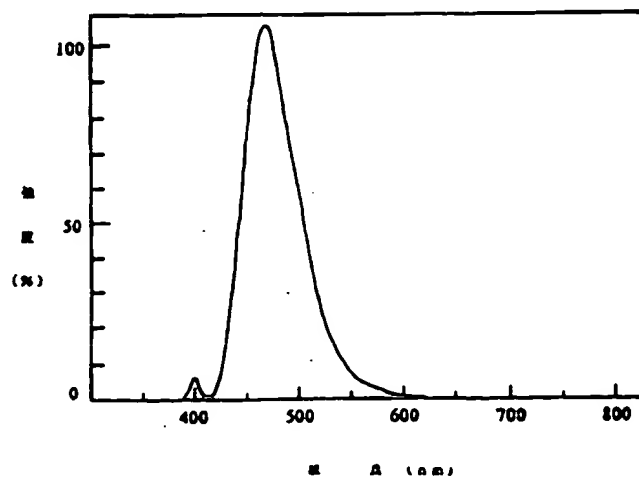
【図1】



【図2】



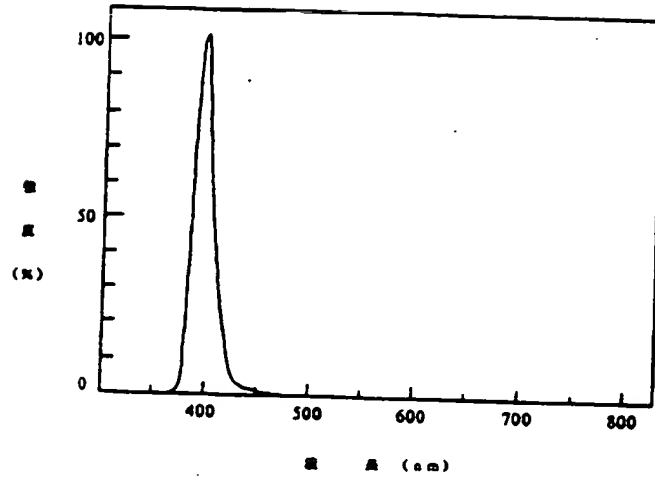
【図3】



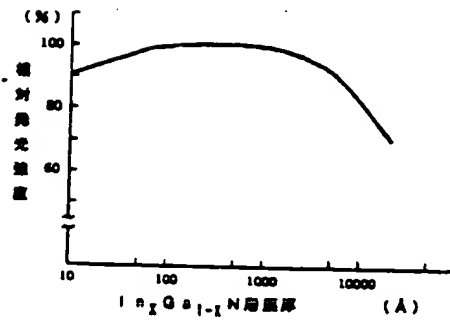
(6)

特開平6-209120

〔図4〕



〔図5〕



R009871